

DERWENT- 2000-657270

ACC-NO:

DERWENT- 200309

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Composite elements for use as structural components, especially in boats and bridges, comprise two layers of metal with a polyurethane interlayer made by reacting isocyanate with polyether-polyol in presence of air

INVENTOR: BARTZ, T; FORSTER, H ; HOHL, K ; KNOBLAUCH, G ; MERTES, J ; RANK, M ; REESE, H ; WILD, H

PATENT-ASSIGNEE: BASF AG[BADI]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1014420 (March 30, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002540982	W December 3, 2002	N/A	027	B32B 015/08
DE 19914420	A1 October 5, 2000	N/A	007	B32B 015/08
WO 200059718	A1 October 12, 2000	G	000	B32B 015/08
AU 200043956	A October 23, 2000	N/A	000	B32B 015/08
NO 200104721	A October 30, 2001	N/A	000	B32B 015/08
EP 1165314	A1 January 2, 2002	G	000	B32B 015/08
KR 2001109341	A December 8, 2001	N/A	000	B32B 015/08
CN 1349457	A May 15, 2002	N/A	000	B32B 015/08

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM T R TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002540982W	N/A	2000JP-0609255	March 17, 2000
JP2002540982W	N/A	2000WO-EP02379	March 17, 2000
JP2002540982W	Based on	WO 200059718	N/A
DE 19914420A1	N/A	1999DE-1014420	March 30, 1999
WO 200059718A1	N/A	2000WO-EP02379	March 17, 2000
AU 200043956A	N/A	2000AU-0043956	March 17, 2000
AU 200043956A	Based on	WO 200059718	N/A
NO 200104721A	N/A	2000WO-EP02379	March 17, 2000

NO 200104721A	N/A	2001NO-0004721	September 28, 2001
EP 1165314A1	N/A	2000EP-0925122	March 17, 2000
EP 1165314A1	N/A	2000WO-EP02379	March 17, 2000
EP 1165314A1	Based on	WO 200059718	N/A
KR2001109341A	N/A	2001KR-0712605	September 29, 2001
CN 1349457A	N/A	2000CN-0806796	March 17, 2000

INT-CL B29C039/10, B29K075:00 , B29L009:00 , B29L031:30 , B32B015/08 ,
(IPC): B32B027/40 , B63B003/00 , B63B005/24 , C08G018/48 , C08G018/66 ,
 C08J009/12 , C08G018/48 , C08G101:00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19914420A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A polyisocyanate-polyaddition product (I) obtained by reacting (a) isocyanates with (b) isocyanate-reactive compounds in presence of (c) 0.1-50 vol% gas (based on the volume of I) and optionally (d) catalysts and/or (e) additives etc. is used as the middle layer (ii; thickness, 10-100 mm) in composite elements with two outer layers of metal (2-20 mm).

DETAILED DESCRIPTION - **INDEPENDENT CLAIMS** are also included for (A) a process for the production of composite elements in which a metal-adherent poly-addition product (I) is produced between metal layers (i) and (iii) by reaction of the above components; (B) composite elements obtained by this process; (C) boats or bridges containing these elements.

USE - As structural components in boats, especially in hulls and hold covers, or in building constructions, e.g. bridges (claimed).

ADVANTAGE - Constructional components which can withstand high levels of mechanical stress and are suitable for use as lightweight, low-maintenance replacements for steel structures. Large-size elements of this type can be produced easily and quickly, with improved resistance to hydrolysis in boat construction. The incorporation of gas prevents shrinkage of the polyurethane core and therefore maintains good polyurethane-metal adhesion (which can be improved by sand blasting the metal), no braces or stiffeners are required (lower cost), the reaction mixture has a lower viscosity than mixtures based on polyester-polyols and the filler content matches the coefficients of thermal expansion of the polyurethane and the metal, thereby reducing stress due to changes in temperature.

CHOSEN- Dwg.0/0
DRAWING:

TITLE- COMPOSITE ELEMENT STRUCTURE COMPONENT BOAT BRIDGE COMPRISE TWO
TERMS: LAYER METAL POLYURETHANE INTERLAYER MADE REACT ISOCYANATE POLYETHER
 PRESENCE AIR

DERWENT-CLASS: A25 A26 A95 P73 Q24

CPI-CODES: A12-R; A12-S02; A12-T02;

**ENHANCED-
POLYMER-
INDEXING:** Polymer Index [1.1] 018 ; G1025*R G0997 D01 F28 F26 D82 D83 D84 D85
D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D10*R D13*R D18*R ; G1843*R D01
F73 ; K9449 ; L9999 L2824 ; S9999 S1309*R ; H0033 H0011 ; L9999
L2528 L2506 ; P1036 P0964 F34 D01

Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q7249 ; K9552 K9483 ; K9698
K9676 ; Q9999 Q9290 Q9212 ; Q9999 Q7023 Q6995 ; Q9999 Q6826*R ;
B9999 B5243*R B4740 ; B9999 B4842 B4831 B4740 ; B9999 B4706*R
B4568 ; B9999 B3758*R B3747 ; B9999 B3554*R ; B9999 B3838*R B3747 ;
B9999 B3178 ; B9999 B5538 B5505 ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999
B4046 B3930 B3838 B3747 ; B9999 B4171 B4091 B3838 B3747 ; B9999
B4126 B4091 B3838 B3747

Polymer Index [1.3] 018 ; C999 C000*R ; C999 C306

Polymer Index [1.4] 018 ; A999 A657 A566

Polymer Index [1.5] 018 ; A999 A237

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-198966

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-487266



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 199 14 420 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
B 32 B 15/08
B 32 B 27/40
B 63 B 3/00

②① Aktenzeichen: 199 14 420.6
②② Anmeldetag: 30. 3. 1999
④③ Offenlegungstag: 5. 10. 2000

DE 199 14 420 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Bartz, Thomas, Dr., 82140 Olching, DE; Knoblauch,
Georg, 81247 München, DE; Wild, Heike, 82140
Olching, DE; Forster, Heinz, 82515 Wolfratshausen,
DE; Mertes, Jürgen, Dr., 67122 Altrip, DE; Reese,
Hans-Juergen, 82140 Olching, DE; Rank, Mathäus,
82140 Olching, DE; Hohl, Karl-Werner, 82291
Mammendorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verbundelemente enthaltend Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

⑤⑦ Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:
(i) 2 bis 20 mm Metall,
(ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte
erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b)
gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Ge-
genwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volu-
men der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, minde-
stens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysa-
toren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
(iii) 2 bis 20 mm Metall.

DE 199 14 420 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall,
- (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50, bevorzugt 1 bis 20 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm, bevorzugt 5 bis 20 mm, besonders bevorzugt 5 bis 10 mm Metall.

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung dieser Verbundelemente und deren Verwendung.

Für Konstruktion von Schiffen, beispielsweise Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, Brücken oder Hochhäusern müssen Konstruktionsteile verwendet werden, die erheblichen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten können. Derartige Konstruktionsteile bestehen aufgrund dieser Anforderungen üblicherweise aus Metallplatten oder Metallträgern, die durch eine entsprechende Geometrie oder geeignete Verstrebungen verstärkt sind. So bestehen Schiffsrümpfe von Tankschiffen aufgrund von erhöhten Sicherheitsnormen üblicherweise aus einem inneren und einem äußeren Rumpf, wobei jeder Rumpf aus 15 mm dicken Stahlplatten, die durch ca. 2 m lange Stahlverstrebungen miteinander verbunden sind, aufgebaut ist. Da diese Stahlplatten erheblichen Kräften ausgesetzt sind, werden sowohl die äußere, als auch die innere Stahlhülle durch aufgeschweißte Verstärkungselemente versteift. Nachteilig an diesen klassischen Konstruktionsteilen wirken sich sowohl die erheblichen Mengen an Stahl aus, die benötigt werden, als auch die Zeit- und arbeitsintensive Herstellung. Zudem weisen derartige Konstruktionsteile ein erhebliches Gewicht auf, wodurch sich eine geringere Tonnage der Schiffe und ein erhöhter Treibstoffbedarf ergibt. Zusätzlich sind solche klassischen Konstruktionselemente auf der Basis von Stahl sehr pflegeintensiv, da sowohl die äußeren Oberfläche, als auch die Oberflächen der Stahlteile zwischen der äußeren und inneren Hülle regelmäßig gegen Korrosion geschützt werden müssen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Konstruktionsteile zu entwickeln, die großen Belastungen durch äußere Kräfte standhalten und beispielsweise im Schiff-, Brücken- oder Hochhausbau Verwendung finden können. Die zu entwickelnden Konstruktionsteile, auch Verbundelemente genannt, sollen als Ersatz für bekannte Stahlkonstruktionen dienen und insbesondere Vorteile hinsichtlich Gewicht, Herstellungsprozeß und Wartungsintensität aufweisen. Insbesondere sollten die Verbundelemente mit großen Abmessungen einfach und schnell herzustellen sein und zudem durch eine verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse im Schiffbau verwendbar sein.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die eingangs beschriebenen Verbundelemente gelöst.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen neben hervorragenden mechanischen Eigenschaften insbesondere den Vorteil auf, daß auch Verbundelemente mit sehr großen Abmessungen zugänglich sind. Derartige Verbundelemente, die erhältlich sind durch Herstellung eines Kunststoffes (ii) zwischen zwei Metallplatten (i) und (iii), waren bislang auf-

grund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii) während und nach seiner Umsetzung nur eingeschränkt zugänglich. Aufgrund des Schrumpfes des Kunststoffes (ii), beispielsweise der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, erfolgt eine teilweise Ablösung des Kunststoffes (ii) von den Metallplatten (i) und/oder (iii). Gerade eine möglichst vollständige und sehr gute Haftung des Kunststoffes (ii) an den Metallplatten (i) und/oder (iii) ist aber für die mechanischen Eigenschaften eines solchen Verbundelementes von besonderer Bedeutung. Durch die Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) wird der Schrumpf von (ii) und damit eine teilweise Ablösung von (i) und/oder (iii) weitgehend vermieden.

Als Komponente (c) zur Herstellung von (ii) können allgemein bekannte, bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck vom 1 bar bevorzugt gasförmige Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Luft, Kohlendioxid, Stickstoff, Helium und/oder Neon.

Bevorzugt wird Luft eingesetzt. Die Komponente (c) ist bevorzugt gegenüber der Komponente (a), besonders bevorzugt gegenüber den Komponenten (a) und (b) inert, d. h. eine Reaktivität des Gases gegenüber (a) und (b) ist kaum, bevorzugt nicht nachzuweisen. Der Einsatz des Gases (c) unterscheidet sich grundlegend von dem Einsatz üblicher Treibmittel zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen. Während übliche Treibmittel flüssig eingesetzt werden und während der Umsetzung entweder aufgrund der Wärmeentwicklung verdampfen oder aber im Falle des Wassers aufgrund der Reaktion mit den Isocyanatgruppen gasförmiges Kohlendioxid entwickeln, wird in der vorliegenden Erfindung die Komponente (c) bevorzugt bereits gasförmig eingesetzt.

Bevorzugt werden zur Herstellung von (ii) als (e) übliche Schaumstabilisatoren eingesetzt, die kommerziell erhältlich und dem Fachmann allgemein bekannt sind, beispielsweise allgemein bekannte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockcopolymeren, z. B. Tegostab 2219 der Firma Goldschmidt. Der Anteil an diesen Schaumstabilisatoren bei der Herstellung von (ii) beträgt bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (b), (e) und gegebenenfalls (d). Der Einsatz dieser Schaumstabilisatoren bewirkt, daß die Komponente (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) stabilisiert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente kann man derart durchführen, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii), üblicherweise Polyurethane, die gegebenenfalls Harnstoff- und/oder Isocyanuratstrukturen aufweisen können, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte kann man trotz des Einsatz von (c) als kompakte Produkte bezeichnen, da ein Netzwerk von mit Gas gefüllten Zellen nicht ausgebildet wird.

Bevorzugt wird die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchgeführt, d. h. (i) und (iii) befinden sich bei der Befüllung mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) in einer Form, die nach der vollständigen Eintragung der Ausgangskomponenten verschlossen wird. Nach der Umsetzung der Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) kann das Verbundelement entformt werden.

Bevorzugt kann man die Oberflächen von (i) und/oder (iii), an die (ii) nach der Herstellung der Verbundelemente

haftet, mit Sand bestrahlen. Dieses Sandstrahlen kann nach üblichen Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann man die Oberflächen unter hohem Druck mit üblichem Sand bestrahlen und damit beispielsweise reinigen und Aufrauhern. Geeignete Apparaturen für eine solche Behandlung sind kommerziell erhältlich.

Durch diese Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii), die nach der Umsetzung von (a) mit (b) in Gegenwart von (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) in Kontakt mit (ii) stehen, führt zu einer deutlich verbesserten Haftung von (ii) an (i) und (iii). Das Sandstrahlen wird bevorzugt direkt vor der Einbringung der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) durchgeführt.

Nach der bevorzugten Behandlung der Oberflächen von (i) und (iii) werden diese Schichten bevorzugt in geeigneter Anordnung, beispielsweise parallel zueinander, fixiert. Der Abstand wird üblicherweise so gewählt, daß der Raum zwischen (i) und (iii) eine Dicke von 10 bis 100 mm aufweist. Die Fixierung von (i) und (iii) kann beispielsweise durch Abstandshalter erfolgen. Die Ränder des Zwischenraumes können bevorzugt derart abgedichtet werden, daß der Raum zwischen (i) und (iii) zwar mit (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) gefüllt werden kann, ein Herausfließen dieser Komponenten aber verhindert wird. Das Abdichten kann mit üblichen Kunststoff- oder Metallfolien und/oder Metallplatten, die auch als Abstandshalter dienen können, erfolgen.

Die Schichten (i) und (iii) können bevorzugt als übliche Metallplatten, beispielsweise Stahlplatten, mit den erfindungsgemäßen Dicken eingesetzt werden.

Die Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) kann sowohl in vertikaler Ausrichtung von (i) und (iii), als auch in horizontaler Ausrichtung von (i) und (iii) erfolgen.

Das Befüllen des Raumes zwischen (i) und (iii) mit (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) kann mit üblichen Fördereinrichtungen, bevorzugt kontinuierlich, durchgeführt werden, beispielsweise Hoch- und Niederdruckmaschinen, vorzugsweise Hochdruckmaschinen.

Die Förderleistung kann in Abhängigkeit des zu befüllenden Volumens variiert werden. Um eine homogene Durchhärtung von (ii) zu gewährleisten, wird die Förderleistung und Fördereinrichtung derart gewählt, daß der zu befüllende Raum innerhalb von 0,5 bis 20 min mit den Komponenten zur Herstellung von (ii) gefüllt werden kann.

Als Schichten (i) und (iii), üblicherweise Platten, können übliche Metalle verwendet werden, beispielsweise Eisen, üblicher Stahl, alle Arten von veredeltem Stahl, Aluminium und/oder Kupfer.

Sowohl (i) als auch (iii) können beschichtet, beispielsweise grundiert, lackiert und/oder mit üblichen Kunststoffen beschichtet bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundelemente eingesetzt werden. Bevorzugt werden (i) und (iii) unbeschichtet und besonders bevorzugt beispielsweise durch übliches Sandstrahlen gereinigt eingesetzt.

Die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten (ii), üblicherweise Polyurethan- und gegebenenfalls Polyisocyanuratprodukten, insbesondere Polyurethanelastomeren, durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist vielfach beschrieben worden. Die Zugabe von Treibmitteln zu den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) wird bevorzugt vermieden. Um einen unkontrollierten Schäumprozeß weitestgehend zu vermeiden, sollten sowohl die Ausgangskomponenten (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) als auch die Oberflächen von (i) und (iii), die mit den Reaktionskomponenten in Berührung kommen, bevorzugt trocken

sein.

Der Wassergehalt in der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) beträgt bevorzugt 0 bis 0,03 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung. Der Wassergehalt insbesondere in der Komponente (b) kann beispielsweise durch Destillation entsprechend eingestellt werden. Es ist zudem möglich, der Reaktionsmischung Verbindungen zuzugeben, die Wasser binden und damit eine Treibreaktion verhindern. Derartige Verbindungen, beispielsweise Molekularsiebe, sind allgemein bekannt. Z. B. können Silikate und Oxazolidine in geeigneter, bevorzugt fein verteilter Form verwendet werden. Diese Verbindungen können bevorzugt in Mengen von 0 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, bevorzugt der Komponente (b) zugesetzt werden.

Die Ausgangsstoffe (a), (b), (d) und (e) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im Folgenden beispielhaft beschrieben:

Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage, die gegebenenfalls nach allgemein bekannten Verfahren biuretisiert und/oder isocyanuratisiert worden sein können. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethyldiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethyldiisocyanat-1,5, Tetramethyldiisocyanat-1,4, Lysinesterdiisocyanate (LDI), Hexamethyldiisocyanat-1,6 (HDI), Cyclohexan-1,3- und/oder -1,4-diisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4', 2,2' und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), 4,4', 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und/oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Isocyanate. Außerdem können Ester-, Harnstoff-, Allophanat-, Carbodiimid-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Bevorzugt werden 2,4', 2,2'- und/oder 4,4'-MDI und/oder Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate eingesetzt, besonders bevorzugt Mischungen enthaltend Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate und mindestens eines der MDI-Isomere.

Als (b) gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können beispielsweise Verbindungen eingesetzt werden, die als gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen Hydroxyl-, Thiol- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen, z. B. Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyetherpolyalkohole, Polyesterpolyalkohole, Polythioetherpolyole, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Diese Verbindungen weisen üblicherweise eine Funktionalität von 2 bis 6 und ein Molekulargewicht von 400 bis 8000 auf und sind dem Fachmann allgemein bekannt.

Beispielsweise kommen als Polyetherpolyalkohole, die nach bekannter Technologie durch Anlagerung von Alkylenoxiden, beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid an übliche Startersubstanzen erhältlich sind. Als Startersubstanzen können beispielsweise bekannte aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Verbindungen

eingesetzt werden, die mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Hydroxylgruppen und/oder mindestens eine, bevorzugt 2 bis 4 Aminogruppen enthalten. Beispielsweise können als Startersubstanzen Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Zucker, beispielsweise Saccharose, Pentaerythrit, Sorbitol, Ethylendiamin, Propandiamin, Neopentandiamin, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2-(Ethylamino)ethylamin, 3-(Methylamino)propylamin, Diethylentrimamin, Dipropylentriamin und/oder N,N'-Bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin eingesetzt werden.

Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Die Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 480 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 2000 und insbesondere 600 bis 1500.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente werden bevorzugt unter Verwendung von Polyetherpolyalkoholen als Komponente (b) zur Umsetzung mit den Isocyanaten hergestellt, zweckmäßigerweise solche mit einer mittleren Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 1,5 bis 6, und einem Molekulargewicht von 400 bis 8000.

Die Verwendung von Polyetherpolyalkoholen bietet erhebliche Vorteile durch eine verbesserte Stabilität der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine hydrolytische Spaltung und aufgrund der geringeren Viskosität, jeweils im Vergleich mit Polyesterpolyalkoholen. Die verbesserte Stabilität gegen Hydrolyse ist insbesondere bei einem Einsatz im Schiffbau vorteilhaft. Die geringere Viskosität der Polyetherpolyalkohole und der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) enthaltend die Polyetherpolyalkohole ermöglicht eine schnellere und einfachere Befüllung des Raumes zwischen (i) und (iii) mit der Reaktionsmischung zur Herstellung der Verbundelemente. Aufgrund der erheblichen Abmessungen insbesondere von Konstruktionsteilen im Schiffbau sind niedrigviskose Flüssigkeiten von erheblichem Vorteil.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen sind des weiteren Substanzen geeignet, die ein Kohlenwasserstoffgerüst mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen. Unter dem Ausdruck Kohlenwasserstoffgerüst ist eine ununterbrochene Abfolge von Kohlenstoffatomen zu verstehen, die nicht wie beispielsweise im Falle von Ethern mit Sauerstoffatomen unterbrochen ist. Als solche Substanzen, im Folgenden auch als (b3) bezeichnet, können beispielsweise Rizinusöl und deren Derivate eingesetzt werden.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren zusätzlich zu den genannten Verbindungen mit einem üblichen Molekulargewicht von 400 bis 8000 gegebenenfalls Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis < 400 als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigen-

schaften, z. B. der Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Die Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 auf. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan, niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle und/oder Diamine wie z. B. Diethyltoluendiamin und/oder 3,5-Dimethylthio-2,4-toluenediamin.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), zum Einsatz.

Außerdem können als (b) aliphatische, araliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren zur Optimierung des Härtungsverlaufes bei der Herstellung von (ii) eingesetzt werden. Beispiele für solche Carbonsäuren sind Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phenyllessigsäure, Phthalsäure, Toluolsulfonsäure, Derivate der genannten Säuren, Isomere der genannten Säuren und beliebigen Mischungen der genannten Säuren. Der Gewichtsanteil dieser Säuren kann 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von (b), betragen.

Bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 99 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,5 bis 2,99 und einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 8000 und
- (b2) 1 bis 60 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 5 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 8000, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

Besonders bevorzugt setzt man als (b) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gewichtsangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung bezogen sind.

Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Polyether-

polyalkoholen zu Polyesterpolyalkoholen in der Komponente (b) > 100, besonders bevorzugt > 1000, insbesondere werden zur Herstellung von (ii) keine Polyesterpolyalkohole als (b) eingesetzt.

Mit dem Einsatz von Amin-gestarteten Polyetherpolyalkoholen kann zudem das Durchhärteverhalten von der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) verbessert werden. Bevorzugt werden die Verbindungen (b), wie auch die anderen Komponenten zur Herstellung von (ii), mit einem möglichst geringen Gehalt an Wasser eingesetzt, um die Bildung von Kohlendioxid durch Reaktion des Wassers mit Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Katalysatoren (d) können allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, die die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, verwendet wird. Beispielsweise können folgende Verbindungen verwendet werden: Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, Dicyclohexylmethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-diamino-diethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, N-Methyl- bzw. N-Ethylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Dimethylpiperazin, N-Dimethylaminoethylpiperidin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Azabicyclo-(2,2,0)-octan, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan (Dabco) und Alkanolaminverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, Dimethylaminoethanol, 2-(N,N-Dimethylaminoethoxy)ethanol, N,N,N',N'-Tris-(dialkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, z. B. N,N,N',N'-Tris-(dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Eisen(II)-chlorid, Zinkchlorid, Bleioctoat und vorzugsweise Zinnsalze, wie Zinndioctoat, Zindiethylhexoat, Dibutylzinndilaurat und/oder Dibutylidilaurylzinnmercaptopid, 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkalialkoholate, wie Natrium-methylat und Kaliumisopropylat, und/oder Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen.

Es hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Herstellung von (ii) in Gegenwart von (d) durchzuführen, um die Reaktion zu beschleunigen.

Der Reaktionsmischung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) können gegebenenfalls (e) Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, oberflächenaktive Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische, bakterio-statische wirkende Substanzen und die bereits genannten Molekularsiebe und Schaumstabilisatoren.

Als oberflächenaktive Substanzen kommen z. B. Verbindungen in Betracht, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Struktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze von Ricinusölsulfaten oder von Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z. B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z. B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzol- oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der insgesamt einge-

setzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), angewandt.

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise Triethylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)phosphat, Tris(1,3-dichlorpropyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammenschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat, Blägraphit oder Cyanursäurederivate, wie z. B. Melamin, oder Mischungen aus mindestens zwei Flammenschutzmitteln, wie z. B. Ammoniumpolyphosphaten und Melamin sowie gegebenenfalls Maisstärke oder Ammoniumpolyphosphat, Melamin und Blägraphit und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyisocyanat-polyadditionsprodukte verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammenschutzmittel, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, zu verwenden.

Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organischen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u. a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien wie Wollastonit, Metall- und Glasfasern geringer Länge. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Melamin, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden.

Bevorzugt setzt man bei der Herstellung von (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe ein. Als Füllstoffe verwendet man bevorzugt Talkum, Kaolin, Calciumcarbonat, Schwerspat, Glasfasern und/oder Mikrogaskugeln. Die Größe der Partikel der Füllstoffe ist bevorzugt so zu wählen, daß das Eintragen der Komponenten zur Herstellung von (ii) in den Raum zwischen (i) und (iii) nicht behindert wird. Besonders bevorzugt weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von < 0,5 mm auf.

Die Füllstoffe werden bevorzugt in Mischung mit der Polyolkomponente bei der Umsetzung zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte eingesetzt.

Die Füllstoffe können dazu dienen, den im Vergleich beispielsweise zum Stahl größeren thermischen Ausdehnungskoeffizient der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zu verringern und damit dem des Stahls anzupassen. Dies für einen nachhaltig festen Verbund zwischen den Schichten (i), (ii) und (iii) besonders vorteilhaft, da damit geringere Spannungen zwischen den Schichten bei thermischer Belastung

auftreten.

Das Gewicht von (ii) entspricht per Definition dem Gewicht der zur Herstellung von (ii) eingesetzten Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e).

Besonders bevorzugt setzt man zur Umsetzung mit (a), d. h. zur Herstellung von (ii) eine Mischung ein, die enthält:

- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1,9 bis 3,2, bevorzugt 2,5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,

- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Schaumstabilisatoren,

sowie

- (e2) 0 bis 5, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Molekularsiebe.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden die Isocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bevorzugt in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,85 bis 1,25 : 1, vorzugsweise 0,95 bis 1,15 : 1 und insbesondere 1 bis 1,05 : 1, beträgt. Falls (ii) zumindest teilweise Isocyanatgruppen gebunden enthalten, wird üblicherweise ein Verhältnis von NCO-Gruppen zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1, angewandt.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte werden üblicherweise nach dem one shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik hergestellt.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), gegebenenfalls die Katalysatoren (d) und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe (e) in der Komponente (A) zu vereinigen und bevorzugt innig miteinander zu vermischen und als Komponente (B) die Isocyanate (a) zu verwenden.

Die Komponente (c) kann der Reaktionsmischung enthaltend (a), (b) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) zugeführt werden, und/oder den einzelnen, bereits beschriebenen Komponenten (a), (b), (A) und/oder (B). Die Komponente, die mit (c) gemischt wird, liegt üblicherweise flüssig vor. Bevorzugt wird die Komponenten in die Komponente (b) gemischt.

Das Mischen der entsprechenden Komponente mit (c) kann nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann (c) durch allgemein bekannte Beladungseinrichtungen, beispielsweise Luftbeladungseinrichtungen, bevorzugt unter Druck, beispielsweise aus einem Druckbehälter oder durch einen Kompressor komprimiert, z. B.

durch eine Düse der entsprechenden Komponente zugeführt werden. Bevorzugt erfolgt eine weitgehende Durchmischung der entsprechenden Komponenten mit (c), so daß Gasblasen von (c) in der üblicherweise flüssigen Komponente bevorzugt eine Größe von 0,0001 bis 10, besonders bevorzugt 0,0001 bis 1 mm aufweisen.

Der Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung zur Herstellung von (ii) kann in der Rücklaufleitung der Hochdruckmaschine mit allgemein bekannten Meßgeräten über die Dichte der Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Gehalt an (c) in der Reaktionsmischung kann über eine Kontrolleinheit bevorzugt automatisch auf der Grundlage dieser Dichte reguliert werden. Die Komponentendichte kann während der üblichen Zirkulation des Materials in der Maschine auch bei sehr niedriger Zirkulationsgeschwindigkeit online bestimmt und reguliert werden.

Das Sandwichelement kann beispielsweise hergestellt werden, indem man den zwischen (i) und (iii) mit den Ausgangskomponenten zur Herstellung von (ii) zu befüllenden Raum mit Ausnahme von einer Zuleitung und Ableitung für die Ausgangskomponenten abdichtet, und die Ausgangskomponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) bevorzugt gemischt über die Zuleitung, bevorzugt mit einer üblichen Hochdruckmaschine, in den Raum zwischen (i) und (iii) füllt.

Die Ausgangskomponenten werden üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C, gemischt und wie bereits beschrieben in den Raum zwischen (i) und (iii) eingebracht. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers oder einer Rührschnecke, bevorzugt aber durch das bei Hochdruckmaschinen übliche Gegenstromprinzip erfolgen, bei dem A- und B-Komponenten-Strahl sich im Mischkopf unter jeweils hohem Druck treffen und vermischen, wobei der Strahl einer jeden Komponente auch geteilt sein kann. Die Reaktionstemperatur, d. h. die Temperatur, bei der Umsetzung erfolgt, beträgt üblicherweise > 20°C, bevorzugt 50 bis 150°C.

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) der erfindungsgemäß hergestellten Verbundelemente weisen bevorzugt ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53457), eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa (nach DIN 53530), eine Dehnung von > 30% im Temperaturbereich von -45 bis +50°C (nach DIN 53504), eine Zugfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53504) und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa (nach DIN 53421) auf.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren, erfindungsgemäßen Verbundelemente weisen folgende Vorteile gegenüber bekannten Konstruktionen auf:

- Aufgrund des Einsatzes von (c) kann ein Schrumpfen von (ii) und damit eine Beeinträchtigung der Haftung von (ii) an (i) und (iii) vermieden werden.
- Streben und ähnliche Versteifungselemente werden fast vollständig überflüssig. Dies führt zu einer erheblichen Kostenreduktion in der Produktion durch Materialersparnis und einen wesentlich einfacheren Korrosionsschutz.
- Bei einem Einsatz im Schiffbau ergeben sich durch das geringere Gewicht eine höhere Tonnage bzw. ein geringerer Treibstoffverbrauch.
- Die Wartung beispielsweise hinsichtlich Korrosionsschutz wird wesentlich vereinfacht. Dadurch ergeben sich längere Instandsetzungsintervalle.
- Die Sandwichstruktur mit dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt, beispielsweise dem Polyurethanelastomer, führt zu einer besseren Energieabsorption und damit geringeren Rißfortpflanzung. Bekannte Stahl-

konstruktionen neigen nach einer Perforierung bei weiterer Belastung stark zu einer Rißbildung, d. h. die Leckage breitet sich großflächig über den Schiffsrumpf aus. Dadurch ergibt sich eine Minimierung des Schadensrisikos im Falle von Unfällen oder extremen Belastungen. Dieser verbesserte Sicherheitsstandard ist insbesondere für Tankschiffe vorteilhaft.

– Die bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte auf der Basis von Polyetherpolyalkoholen sind stabiler gegen einen hydrolytischen Abbau als Produkte auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen. Dies bietet insbesondere für einen Einsatz der Verbundelemente im Schiffbau erhebliche Vorteile.

– Die bevorzugte Reaktionsmischung enthaltend die Polyetherpolyalkohole zur Herstellung von (ii) weist eine deutlich niedrigere Viskosität als Reaktionsmischungen auf der Basis von Polyesterpolyalkoholen auf. Dadurch ist eine einfachere und schnellere Fertigung der Verbundelemente möglich.

– Der bevorzugte Gehalt an Füllstoffen in den bevorzugten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten bewirkt eine Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von (ii) und damit eine Angleichung an die Koeffizienten von (i) und (iii). Spannungen zwischen (i), (ii) und (iii) durch eine thermischen Belastung insbesondere durch die Umgebungstemperatur, beispielsweise im Falle von Schiffsrümpfen durch unterschiedliche Wassertemperaturen, konnten erfindungsgemäß verringert werden. Die Haftung von (ii) an (i) und (iii) wurde dadurch nachhaltig verbessert.

– Durch das bevorzugte Bestrahlen der Oberflächen von (i) und (iii) mit Sand konnte die Haftung von (ii) an (i) und (iii) deutlich verbessert werden. Durch die verbesserte Haftung werden stabilere und haltbarere Konstruktionselemente zugänglich.

Entsprechend finden die erfindungsgemäß erhältlichen Verbundelemente Verwendung vor allem in Bereichen, in denen Konstruktionselemente benötigt werden, die großen Kräften standhalten, beispielsweise als Konstruktionsteile im Schiffbau, z. B. in Schiffsrümpfen, beispielsweise Schiffsdoppelrümpfe mit einer äußeren und einer inneren Wand, und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken oder als Konstruktionselemente im Hausbau, insbesondere in Hochhäusern.

Die erfindungsgemäßen Verbundelemente sind nicht mit klassischen Sandwichelementen zu verwechseln, die als Kern einen Polyurethan- und/oder Polyisocyanurathartschaumstoff enthalten und üblicherweise zur thermischen Isolierung eingesetzt werden. Derartige bekannte Sandwichelemente wären aufgrund ihrer vergleichsweise geringeren mechanischen Belastbarkeit nicht für die genannten Anwendungsbereiche geeignet.

Patentansprüche

1. Verbundelemente, die folgende Schichtstruktur aufweisen:

- (i) 2 bis 20 mm Metall,
- (ii) 10 bis 100 mm Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (f) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen,
- (iii) 2 bis 20 mm Metall.

2. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Luft als Gas (c).

3. Verbundelemente nach Anspruch 1 enthaltend Schaumstabilisatoren als (e).

4. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als (b) mindestens ein Polyetherpolyol einsetzt.

5. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) 10 bis 70 Gew.-% Füllstoffe, bezogen auf das Gewicht von (ii), als (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.

6. Verbundelemente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) ein Elastizitätsmodul von > 275 MPa im Temperaturbereich von -45 bis +50°C, eine Adhäsion zu (i) und (iii) von > 4 MPa, eine Dehnung von > 30% im Temperaturbereich von -45 bis +50°C, eine Zugfestigkeit von > 20 MPa und eine Druckfestigkeit von > 20 MPa aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen (i) und (iii) Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte (ii) durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von 0,1 bis 50 Volumen-%, bezogen auf das Volumen der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, mindestens eines Gases (c) sowie gegebenenfalls (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfs- und/oder Zusatzstoffen herstellt, die an (i) und (iii) haften.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einer geschlossenen Form durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung einsetzt, die enthält:

- (b1) 40 bis 98, bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1, 9 bis 3, 2, bevorzugt 2, 5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 bis 8000,
- (b2) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Polyetherpolyalkohol mit einer mittleren Funktionalität von 1, 9 bis 3, 2, bevorzugt 2, 5 bis 3 und einem mittleren Molekulargewicht von 150 bis 399 und
- (b3) 1 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Diols mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen,

wobei die Gewichtsangaben zu (b1), (b2) und (b3) jeweils auf das Gewicht der Summe der Komponenten (b1), (b2) und (b3) bezogen sind,

- (e1) 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Schaumstabilisatoren,

sowie

- (e2) 0 bis 5, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Molekularsiebe.

10. Verbundelemente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 7.

11. Verwendung von Verbundelementen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10 als Konstruktionsteile im Schiffbau, beispielsweise in Schiffsrümpfen und Laderaumabdeckungen, oder in Bauwerken, beispielsweise Brücken.

12. Schiffe oder Brücken enthaltend Verbundelemente nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 10.

- Leerseite -